

DERWENT-ACC-NO: 2002-622830

DERWENT-WEEK: 200310

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: A hardening composition useful for a sealing material
and assures sufficient working time at high temperatures
and has good hardenability in a thin layer portion, and
has superior resistance to stains

PATENT-ASSIGNEE: KANEKA CORP[KANF]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0001143 (January 9, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002201369 A	July 19, 2002	N/A	011	C08L 101/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
<u>JP2002201369A</u>	N/A	<u>2001JP-0001143</u>	January 9, 2001

INT-CL (IPC): C08K005/17, C08L101/10 , C09K003/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002201369A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A hardening composition is new.

DETAILED DESCRIPTION - The hardening composition contains: (a) an organic polymer having a hydroxyl group or a hydrolyzing group bonded to a silicon atom, and at least one silicon-containing group capable of crosslinking by forming a siloxane bond; (b) a silanol-condensation catalyst; and (c) a sec.

amine compound having an optionally substituent 6C or more-saturated hydrocarbon group.

USE - The hardening composition is used for a sealing material.

ADVANTAGE - The use of the amine compound serving as a hardening reaction co-catalyst for the polymer provides a thin layer portion with improved hardenability in the sealing material. The hardening composition assures sufficient working time even in a season having high temperatures and has good hardenability in the thin layer portion and superior resistance to stains.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HARDEN COMPOSITION USEFUL SEAL MATERIAL ASSURE SUFFICIENT WORK

TIME HIGH TEMPERATURE HARDEN THIN LAYER PORTION SUPERIOR RESISTANCE STAIN

DERWENT-CLASS: A93 E11 G04

CPI-CODES: A02-A00A; A06-A00E; A08-D03; A12-R08; E05-B03; E05-F01; E05-F02;
E05-L01; E05-M; E10-B04D; E10-B04E; G04-B02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A350 A923 A960 H401 H481 M210 M214 M231 M250 M272
M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630
M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043

Specific Compounds

20021K 20021M A13X4K A13X4M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A350 A923 A960 H401 H481 M210 M211 M214 M231 M250

M272 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620
M630 M650 M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043
Specific Compounds
A086XK A086XM

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code
A350 A923 A960 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M214
M231 M250 M262 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530
M540 M620 M630 M650 M782 M904 M905 M910 Q121 Q130
Q331 Q337 R043
Specific Compounds
05124K 05124M
Registry Numbers
0247U

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code
A350 A923 A960 J011 J171 M210 M214 M220 M221 M231
M232 M250 M262 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530
M540 M620 M630 M650 M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331
Q337 R043
Specific Compounds
A0F6NK A0F6NM

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code
A350 A923 A960 J011 J171 M210 M211 M214 M231 M250
M262 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620
M630 M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043
Specific Compounds
A5CZKK A5CZKM

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code
A350 A923 A960 H7 H721 J0 J012 J1 J172 M210
M214 M231 M250 M282 M312 M321 M332 M342 M382 M391

M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M650 M782 M904
M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043
Specific Compounds
06446K 06446M
Registry Numbers
0901U

Chemical Indexing M3 *07*

Fragmentation Code
A350 A923 A960 J011 J171 M210 M211 M220 M222 M231
M250 M262 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540
M620 M630 M650 M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337
R043
Specific Compounds
A1G1QK A1G1QM

Chemical Indexing M3 *08*

Fragmentation Code
A350 A923 A960 J011 J171 M220 M222 M225 M231 M250
M262 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620
M630 M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043
Specific Compounds
A5CZIK A5CZIM

Chemical Indexing M3 *09*

Fragmentation Code
A313 A960 C710 J0 J011 J1 J171 J5 J581 M210
M211 M262 M281 M311 M321 M342 M382 M391 M411 M510
M520 M530 M540 M620 M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331
Q337 R043
Specific Compounds
A6EB5K A6EB5M

Chemical Indexing M3 *10*

Fragmentation Code
A350 A960 C710 J0 J011 J1 J171 M220 M221 M231
M262 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630

M782 M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043
Specific Compounds
A0008K A0008M

Chemical Indexing M3 *11*

Fragmentation Code

A313 A350 A422 A540 A960 C710 J5 J582 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M262 M282 M311 M321 M342
M382 M391 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M782
M904 M905 Q121 Q130 Q331 Q337 R043

Markush Compounds

200071-99502-K 200071-99502-M

Chemical Indexing M3 *12*

Fragmentation Code

A350 A910 A923 A960 G010 G011 G012 G013 G100 H401
H441 H481 H721 J011 J012 J171 J172 J272 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M272 M280
M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M331 M332 M333 M340 M342 M382 M391 M411 M510 M520
M530 M531 M540 M620 M630 M782 M904 M905 Q121 Q130
Q331 Q337 R043

Markush Compounds

200071-99503-K 200071-99503-M

Chemical Indexing M3 *13*

Fragmentation Code

G030 G039 G563 G599 H1 H102 H161 M1 M126 M143
M280 M320 M415 M510 M520 M530 M542 M782 M904 M905
Q130 Q331 Q337 R043

Specific Compounds

04351K 04351M

Chemical Indexing M3 *14*

Fragmentation Code

H1 H102 H181 M225 M231 M273 M282 M320 M416 M620
M782 M904 M905 Q130 Q331 Q337 R043
Specific Compounds
A7ZPHK A7ZPHM

Chemical Indexing M3 *15*

Fragmentation Code

G030 G039 G050 G553 G563 H1 H102 H161 H181 M126
M143 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273 M280
M281 M282 M320 M415 M416 M510 M520 M530 M541 M542
M620 M782 M904 M905 Q130 Q331 Q337 R043

Markush Compounds

200071-99501-K 200071-99501-M

Chemical Indexing M3 *16*

Fragmentation Code

M423 M782 M905 Q110 Q331 Q337 R043

Specific Compounds

A00I9K A00I9M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0247U; 0901U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D01 F26*R Si 4A F81 ; P0000

Polymer Index [1.2]

018 ; D01 D02 D11 D10 ; P0000

Polymer Index [1.3]

018 ; P0964*R F34 D01

Polymer Index [1.4]

018 ; ND04 ; ND01 ; Q9999 Q9007 ; K9461 ; B9999 B4988*R B4977 B4740
; B9999 B3485*R B3372

Polymer Index [1.5]

018 ; A999 A157*R

Polymer Index [1.6]

018 ; D01 D50 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F07*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-176210

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201369

(P2002-201369A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	4 H 0 1 7
C 0 8 K 5/17		C 0 8 K 5/17	4 J 0 0 2
// C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	G Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-1143(P2001-1143)

(22)出願日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(71)出願人 000000941

鍾淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 矢野 理子

兵庫県加古川市加古川町粟津144-1

(72)発明者 岡本 敏彦

兵庫県神戸市垂水区小東山6-11-21

(72)発明者 高瀬 純治

兵庫県明石市西明石町5-5-20

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 薄層部の硬化性の良好な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A)ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する有機重合体、(B)シラノール縮合触媒、及び(C)置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物、を含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

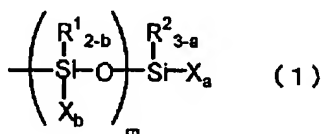
【請求項1】 (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する有機重合体、(B) シラノール縮合触媒、及び(C) 置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (A) 成分の有機重合体が飽和炭化水素系重合体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (A) 成分の有機重合体がポリエーテル系重合体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が500～50000の範囲内にあり、主鎖の末端および/または側鎖の末端に、一般式(1)、

【化1】



(式中、R¹ およびR² は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または(R')₃SiO-(R')₃は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。また、mは0または1～19の整数である)で表される加水分解性シリル基を、1分子あたり、1個以上有することを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項5】 Xがアルコキシ基であることを特徴とする請求項4記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (A) 成分の有機重合体が、イソブチレンに起因する繰返し単位の総量が50重量%以上有することを特徴とする重合体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項7】 (B) 成分のシラノール縮合触媒が、2価のスズ系シラノール縮合触媒である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項8】 (C) 成分のアミン化合物が、一般式



(式中、R³ は炭素数6～30の置換あるいは非置換の飽和炭化水素基を、R⁴ は炭素数1～30の置換あるいは非置換の飽和炭化水素基を表す。R³ とR⁴ は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。)で示されるモノアミン化合物である請求項1記載の硬化性組成

物。

【請求項9】 (A) 成分100重量部に対して、

(B) 成分を0.1～20重量部、(C) 成分0.01～20重量部を含有することを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、「反応性ケイ素基」という。)を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。この重合体は、耐熱性、耐水性、耐候性などに優れるため、建築用シーリング材や複層ガラス用シーリング材等に用いると有効である。シーリング材は、各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている材料である。ペースト状のシーリング材を専用のガンを使用して部材間の接合部や隙間に充填し、その後ヘラ仕上げを行って表面を平滑にする。しかし、シーリング材の硬化時間(表面に皮が張るまでの時間)が速すぎるとヘラ仕上げがきれに行えず美観を損なう。また硬化時間が遅いと、表面のべたつきが長時間続くために空気中の埃や浮遊物が付着してしまう。そのためシーリング材は適度な硬化時間を有するよう設定する必要がある。

【0003】反応性ケイ素基を有するポリマーの架橋硬化にはシラノール縮合触媒を用い、更に縮合反応を加速することを目的に助触媒としてラウリルアミン等のアミン化合物を併用添加することが多い。上記の適度な硬化時間を持たせるために、気温の高い季節には助触媒を減量し、気温の低い季節には助触媒を増量することにより、四季を通して作業性の良好なシーリング材を作成している。近年意匠性を凝らした表面の凸凹した部材が多用されるようになり、部材上にシーリング材が薄層で残る場合がある。また施工時の不具合から薄層部が生じる場合もある。夏の暑い季節に、この薄層部がいつまでも硬化しない現象があり、この箇所には埃等が付着してシーリング材表面が汚れる問題が生じている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分とする硬化性組成物であって、薄層部の硬化性の良好な組成物を提供することを目的とするものである。

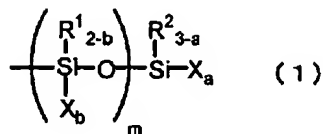
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような問題を解決するために検討した結果、この重合体の硬化反応助触媒として特定のアミン化合物を添加することによって、薄層部の硬化性を改善することができることを見い出して前記問題を解決し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、(A) 反応性ケイ素基を少なくとも１個有する有機重合体、(B) シラノール縮合触媒、及び(C) 置換又は無置換の炭素数６以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物、を含有する硬化性組成物である。とくに、(A) 分子中に少なくとも１個の反応性ケイ素基を有する、分子量が５００～５０，０００の飽和炭化水素系重合体１００重量部、(B) ２価のスズ系シラノール縮合触媒０．１～２０重量部、及び(C) $R^3 R^4 NH$ (式中、 R^3 は炭素数６～３０の置換あるいは非置換の飽和炭化水素基を、 R^4 は炭素数１～３０の置換あるいは非置換の飽和炭化水素基を表す。 R^3 と R^4 は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。) で示されるモノアミン化合物０．０１～２０重量部、を含有する硬化性組成物に関する。以下、本発明について詳しく説明する。

【０００６】本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体（Ａ）としては、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどの飽和炭化水素系重合体から誘導される反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体があげられる。また主鎖骨格としてポリエーテル、ポリエステル、およびポリカーボネートから選ばれる重合体から誘導される反応性ケイ素基含有有機重合体や、ブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート系単量体、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルなどのフッ素含有ビニル単量体、スチレンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸およびその塩、ビニルアルキルエーテル類、ブタジエン、クロロプレンなどのジエン類、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのその他ビニル系単量体などの重合性モノマーと反応性シリル基含有重合性モノマーを共重合して得られる反応性シリル基含有ビニル系重合体があげられる。反応性ケイ素基としては、一般式（１）、

【0007】

【化2】



【0008】式中、R¹ および R² は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または (R')₃SiO-(R') は、それぞれ独立に、炭素数

1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。また、mは0または1～19の整数である)で表される基があげられる。

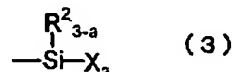
【0009】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート

10 基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0010】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1〜3個の範囲で結合することができ、(a+Σb)は1〜5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(3)

【0011】

【化3】



30 【0012】(式中、 R^2 、X、aは前記と同じ。)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。また上記一般式(3)における R^2 の具体例としては、例えばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基等が挙げられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。有機重合体1分子中の反応性ケイ素基は1個以上であり、1. 1~5個あることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。

40

【0013】反応性ケイ素基は、有機重合体主鎖の末端あるいは側鎖の末端にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が主鎖末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。また、これら反応性ケイ素基を有する有機重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。

【0014】本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチ

レン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

【0015】イソブチレン系重合体は、単量体単位すべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。

【0016】このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0017】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

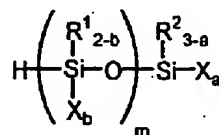
【0018】また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化

合物のような重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とくに1%以下の範囲で含有させてもよい。(A)成分である有機重合体、好ましくは飽和炭化水素系重合体又はポリエーテル系重合体の数平均分子量は500~50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000~30,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

【0019】つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファ-法と呼ばれる重合法(イニファ-と呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法)で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、例えば重合反応により得られる三級炭素-塩素結合を有する重合体の末端の脱ハロゲン化水素反応や、三級炭素-塩素結合を有する重合体の末端とアリルトリメチルシランとの反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、一般式

【0020】

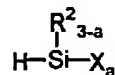
【化4】



【0021】(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a および b は前記と同じ。)で表されるヒドロシラン化合物(この化合物は一般式(1)で表される基に水素原子が結合した化合物である。)、好ましくは、一般式

【0022】

【化5】



【0023】(式中、 R^2 、 X および a は前記と同じ。)で表されるヒドロシラン化合物を白金触媒を用いて付加させる反応(ヒドロシリル化反応)により得ることができる。ヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類;トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類;ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシル

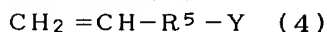
ケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0024】このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各明細書などに記載されている。また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを含有するモノマー中に、反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

【0025】さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する重合反応の際に、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

【0026】反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0027】また本発明において、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体として、反応性ケイ素基を有する水添ポリブタジエン重合体を挙げることができる。反応性ケイ素基を有する水添ポリブタジエン重合体は、オレフィン基を有する水添ポリブタジエン重合体のヒドロシリル化反応により得ることができる。末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を -ONa や -OK などのオキシメタル基にした後、一般式(4)：



〔式中、Yは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 R^5 は $-\text{R}^6-$ 、 $-\text{R}^6-\text{OCO}-$ または $-\text{R}^6-\text{CO}-$ (R^6 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい)で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}^7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ (R^7 は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれる2価の基がとくに好ましい〕で示される有機ハロゲン化合

物を反応させることにより得ることができる。

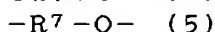
【0028】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのごときアルカリ金属；NaHのごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド；NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

【0029】前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とはほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体が得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(4)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(4)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体をうることができる。

【0030】前記一般式(4)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

【0031】前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などとくらべて、著しく耐候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので耐水性がよく、湿気透過性の低い硬化物になる。

【0032】また本発明において、ポリエーテル系重合体を挙げることができる。ポリエーテル系重合体の主鎖骨格は、本質的に一般式(5)で示される繰返し単位を有するものである。



〔式中、 R^7 は2価の有機基であり、炭素数1~14の直鎖又は分岐アルキレン基が好ましく、さらには炭素数2~4の直鎖又は分岐アルキレン基がより好ましい。〕

【0033】一般式(5)で示される繰り返し単位の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等が挙げられる。ポリエーテル系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特に硬化性組成物がシーラント等に使用される場合には、プロピレンオキシドを主成分とする重合体からなるのが好ましい。

【0034】さらに、一般式(5)で表される繰り返し単位を有する主鎖骨格中に、ポリエーテル系重合体の特性を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでもよい。このような重合体としては、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート、あるいは、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネートと、上記一般式(5)の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】このような主鎖骨格への反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有するポリエーテル系重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有するポリエーテル系重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有ポリエーテル系重合体を得る。次いで、得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

(ロ) (イ)法と同様にして得られた不飽和基を含有するポリエーテル系重合体にメルカプト基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有するポリエーテル系重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

以上の方法の中で、(イ)の方法、または、(ハ)の方法のうち、末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。

【0036】ポリエーテル系重合体は直鎖状、又は分岐を有していてもよく、その分子量は500~50,000程度、より好ましくは1,000~30,000である。含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1~5個存在するのがよ

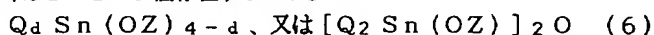
*い。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

【0037】ポリエーテル系重合体の具体例としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3,632,557、米国特許4,345,053、米国特許4,366,307、米国特許4,960,844等の各公報に記載されているもの、また、特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号等の各公報に記載されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリエーテル系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0038】上記の反応性ケイ素を含有するポリエーテル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。また、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなるポリエーテル系重合体も使用できる。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなるポリエーテル系重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、同63-112642号、特開平6-172631号等に記載されている。さらに、反応性ケイ素を有するポリエーテル系重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

【0039】本発明の硬化性組成物においては、(B)成分としてシラノール縮合触媒を使用する。かかるシラノール縮合触媒としては、2価および4価のスズ系シラノール縮合触媒、アルミニウム系触媒、および、有機チタン酸エステル類等が挙げられる。これらの内、2価および4価のスズ系シラノール縮合触媒は硬化速度が速いためより好ましく、2価スズ系シラノール縮合触媒は得られる硬化物の圧縮及び引張後の復元率が高く耐久性が優れているために特に好ましい。

【0040】2価のスズ系シラノール縮合触媒の具体例としては、オクチル酸スズやステアリン酸スズを挙げることができる。4価のスズ系シラノール縮合触媒の具体例としては、錫カルボン酸塩類、ジアルキル錫オキサイド類、錫キレート化合物、錫アルコラート類、および、一般式(6)、



11

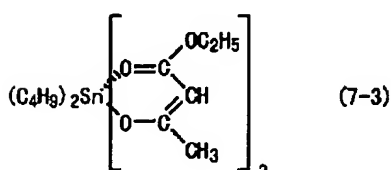
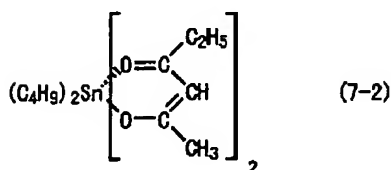
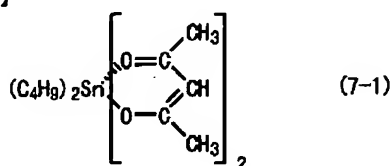
(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。さらに、dは0、1、2、3のいずれかである。)で示される化合物などが示される。また、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジアセテート等の4価錫化合物と、テトラエトキシシランやメチルトリエトキシシランやジフェニルジメトキシシランやフェニルトリメトキシシランなどの加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応物もまた、シラノール縮合反応を顕著に加速する触媒として有効である。

【0041】前記錫カルボン酸塩類の具体例としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジステアレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート等が挙げられる。

【0042】前記ジアルキル錫オキサイド類の具体例としては、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドや、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物等が挙げられる。前記錫キレート化合物を具体的に例示すると、

【0043】

【化6】



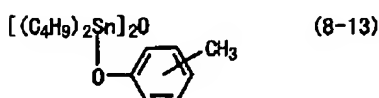
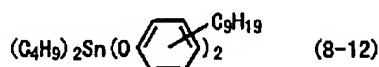
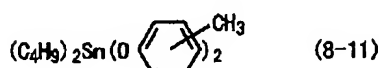
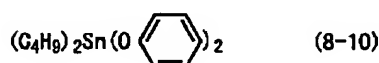
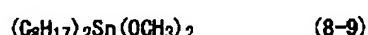
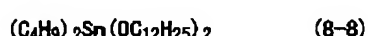
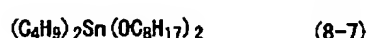
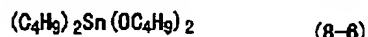
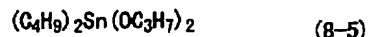
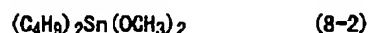
【0044】等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートは、触媒活性が高く、低コストであり、入

12

手が容易であるために最も好ましい。前記錫アルコール類を具体的に例示すると、

【0045】

【化7】



【0046】等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中ではジアルキル錫ジアルコキサイドが好ましい。特に、ジブチル錫ジメトキシサイドは、低コストであり、入手が容易であるために好ましい。また、上記のスズ系シラノール縮合触媒以外の触媒の具体例として、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム系シラノール縮合触媒；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート；オクチル酸鉛；オクチル酸鉄、ナフテン酸鉄等の鉄系シラノール縮合触媒等が例示できる。

【0047】前記有機チタン酸エステル類としては、有機チタン酸エステル、チタンのキレート化合物、チタンのケイ酸エステルによるキレート化合物、チタネート系カップリング剤、これらの部分加水分解縮合物が挙げられる。有機チタン酸エステル類の具体例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタ

ネート、ブチルチタネートダイマー、テトラキス(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラステアリルチタネート、テトラメチルチタネート、ジエトキシビス(アセチルアセトナト)チタン、ジイソプロピルビス(アセチルアセトナト)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン、イソプロポキシ(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)チタン、ジ(2-エチルヘキソキシ)ビス(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)チタン、ジ-n-ブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、テトラアセチルアセトネートチタン、ヒドロキシビス(ラクタト)チタンおよびこれらの加水分解縮合物等を挙げることができる。これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0048】この(B)成分のシラノール縮合触媒の配合量は、(A)成分の有機重合体100部(重量部、以下同じ)に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部が更に好ましい。シラノール硬化触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることもあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0049】上記のシラノール縮合触媒のみでは活性が低く、助触媒として各種アミン化合物を添加することが知られている。各種アミン化合物の例は、たとえば特開平5-287187号の明細書に記載されているが、具体的に示すと、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が挙げられる。

【0050】本発明の硬化性組成物においては、シラノール縮合触媒の活性をより高める助触媒機能を有する(C)成分として、置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物を使用する。該置換飽和炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン基、水酸基、カルボニル基などがあげられる。

【0051】該アミン化合物の具体例としては、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルア

ミン等の脂肪族第二アミン類；ジシクロヘキシルアミン等の脂環式第二アミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数6~30の置換あるいは非置換の飽和炭化水素基を、 R^4 は炭素数1~30の置換あるいは非置換の飽和炭化水素基を表す。 R^3 と R^4 は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。)で示されるモノアミン化合物は、(A)成分との相溶性にすぐれ、接着性が良好であるためにより好ましい。特に、ジステアリルアミン、ジシクロヘキシルアミンは入手が容易であるために最も好ましい。

【0052】この(C)成分のアミン化合物の配合量は、(A)成分の有機重合体100部に対して0.01~20部程度が好ましく、0.1~5部が更に好ましい。アミン化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることもあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量がこの範囲を上回ると、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点から好ましくない。

【0053】本発明の硬化性組成物には、各種充填材が必要に応じて用いられる。前記充填材の具体例としては、たとえば、木粉、バルブ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。これらの充填材は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。充填材を用いる場合の使用量は(A)成分100部に対して10~1000部が好ましく、50~300部がさらに好ましい。

【0054】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤が添加される。このような添加物の例としては、たとえば、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、シランカップリング剤などの接着性付与剤、可塑剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂、チクソ性付与剤などがあげられる。

【0055】このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。本発明の接着性改善効果は、前述の各種添加剤が添加された場合も同様に認められる。すなわち、本発明の硬化性組成物が建築用

弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材などに用いられた場合、それら硬化性組成物の接着性を著しく向上することができる。

【0056】

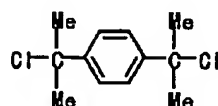
【実施例】つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

製造例1

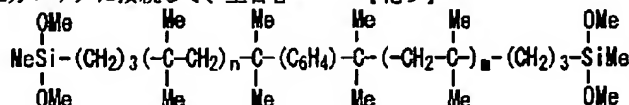
2Lの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）262.5mlおよびトルエン（モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）787.5ml、p-DCC（下記化合物）4.85g（21.0mmol）を加えた。

【0057】

【化8】



【0058】次にイソブチレンモノマー438ml（5.15mol）が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容*



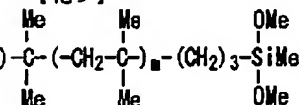
【0061】こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、Mn及びMw/MnをGPC法により、また末端構造を300MHz¹H-NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5～7.5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0.0～0.1ppm及びメトキシプロトン：3.4～3.5）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。¹H-NMRは、Varian Gemini300（300MHz for ¹H）を用い、CDCl₃中で測定した。なお、FT-IRは島津製作所製IR-408、GPCは送液システムとしてWaters LC Module 1、カラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、Mn=17600、Mw/Mn=1.23、Fn（シリル）=1.96であった。（数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数はイソブチレンポリマー1分子当たりの※50

*器を-70℃のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン0.72g（7.7mmol）を加えた。次に、四塩化チタン10.58ml（96.5mmol）を加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン7.20g（63.0mmol）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水200mlで4回洗浄したあと、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

【0059】次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレンポリマー200gと、炭化水素系可塑剤であるパラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）100gを混合し、約75℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン2.4[e q/ビニル基]、白金（ビニルシロキサン）錯体7.5×10⁻⁵[e q/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行ったところ、約20時間で1640cm⁻¹のオレフィン吸収が消失した。目的とする両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマー（下記化合物）と可塑剤であるPS-32との混合物（2/1の重量比）が得られた。

【0060】

【化9】



※個数）。

【0062】実施例1～3、比較例1～4

製造例1で得られた（A）成分の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体（PIB）とパラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）の混合物（重量比：PIB/PS-32=2/1）150部に対して、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エビコート828）5部、水添α-オレフィンオリゴマー（出光石油化学（株）製、商品名PAO5004）60部、膠質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名シーレッツ200）50部、膠質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名MC-5）50部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、商品名ソフトン320）40部、光硬化性樹脂（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM-309）3部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（日本チバガイギー（株）製、商品名チヌビン327）1部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共

(株)製、商品名サノールLS-770)1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(日本チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010)1部、H₂O5部を各計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0063】次に、(B)成分のシラノール縮合触媒であるオクチル酸スズ(日東化成(株)製、商品名U-28)を表1に示す部数、(C)成分の各種アミン化合物を表1に示す部数を計量し、スパテュラを使用してよく攪拌、混合したものを硬化剤として使用した。ここで、本発明の(C)成分である、置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物として、ジシクロヘキシルアミン(新日本理化(株)製)を表1に示す部数加えたものを実施例1とし、第一アミン化合物として、ラウリルアミン(和光純薬工業(株))を表1に示す部数加えたものを比較例1~4とし、ジシクロヘキシルアミンとラウリルアミンを併用したものを実施例2~3とした。

【0064】実施例4~5、比較例5

(A)成分の反応性ケイ素を有するポリエーテル系重合体として、MSポリマーS810(鐘淵化学工業(株)製)95部に対して、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名ビスコライトR)60部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名白艶華CCR)60部、重質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、ホワイトンSB)20部、可塑剤(協和醗酵(株)製、商品名DOP)40部、可塑剤(新日本化学(株)製、商品名サンソサイザーE-P-S)20部、水添ひまし油(楠本化成(株)製、商品名ディスパロン305)3部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(日本チバガイギー(株)製、商品名チヌビン327)1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(日本チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010)1部、光硬化性樹脂(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-309)3部*

*を各計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0065】次に(B)成分のシラノール縮合触媒であるオクチル酸スズ(日東化成(株)製、商品名U-28)を表1に示す部数、(C)成分の各種アミン化合物を表1に示す部数を計量し、スパテュラを使用してよく攪拌、混合したものを硬化剤として使用した。ここで、本発明の(C)成分である置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物として、ジシクロヘキシルアミン(新日本理化(株)製)を表2に示す部数加えたものを実施例4とし、第一アミン化合物として、ラウリルアミン(和光純薬工業(株))を表2に示す部数加えたものを比較例5とし、ジシクロヘキシルアミンとラウリルアミンを併用したものを実施例5とした。

【0066】皮張り時間と薄層部の硬化性評価は、以下の方法により評価した。前記の主剤と硬化剤を計量し、スパテュラを使用して3分間攪拌、混合した。スパテュラを使用して混合物を作業台の上で薄く延ばすことにより、含まれる空気を抜いた。これを軟膏缶に詰めて23℃50%RH条件下で表面が皮を張るまでの時間(皮張り時間)を測定した。また混合物の残りをJISH-4000に準拠した陽極酸化アルミ(エンジニアリングテストサービス社製、寸法:0.8×70×150mm)上にのせ、アプリケーターを使用して25μmの薄層を作成した後、すぐに50℃の乾燥機に入れた。1日後にシーラントの薄層部を指触し、硬化の有無を観察した。触媒の組成、皮張り時間、および薄層部の硬化性試験の評価結果を表1と表2に示す。なお、表中の○は硬化している、△は硬化しているがべたつきがある、×は未硬化、を示す。

【0067】

【表1】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
(B) オクチル酸スズ	4.5	4.5	6	3	3	4.5	6
(C) ジシクロヘキシルアミン	1	0.5	0.5	—	—	—	—
(D) ラウリルアミン	—	0.5	0.5	0.65	1	1	0.65
皮張り時間(分)	255	255	250	240	215	210	200
薄層の硬化性	△	△	○	×	×	×	×

【0068】

【表2】

	実施例		比較例
	4	5	
(B) オクチル酸スズ	6	6	3
(C) ジシクロヘキシルアミン	1.48	0.74	—
(D) ラウリルアミン	—	0.65	0.65
皮張り時間(分)	260	180	150
薄層の硬化性	○	○	×

【0069】表1に示す通り、第一アミン化合物としてラウリルアミンを用いた場合(比較例1)の薄層部の硬※50

※化性は悪く、オクチル酸スズを増量した場合(比較例3~4)やラウリルアミンを増量した場合(比較例2~3)でも改善されない。一方、置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物としてジシクロヘキシルアミンを用いた場合(実施例1)には、皮張り時間も充分取れ、薄層部の硬化性も良好である。またジシクロヘキシルアミンとラウリルアミンを併用した場合(実施例2~3)でも皮張り時間が妥当で薄層部の硬化性も良好である。また表2に示す通り、主鎖がポリエーテルである有機重合体の場合も同様である。以上

のように、(A)分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(B)シラノール縮合触媒、(C)置換又は無置換の炭素数6以上の飽和炭化水素基を有する第二アミン化合物、からなる硬化性組成物は、薄層部の硬化性が良好であることがわかる。

【0070】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、温度の高い季節でも十分な作業時間を確保でき、薄層部の硬化性も良好で耐汚染性に優れたシーリング材としてきわめて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA03 AA31 AB07 AB15 AB17
AC05 AD05 AE03
4J002 BB201 BC041 BD171 BE041
BG071 BL011 CF271 CG021
CH051 EC076 EG046 EN027
EN036 EN046 EZ036 EZ046
EZ056 FD010 FD146 GJ02